


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 79100293.4


 Int. Cl. 2: **C 07 C 43/28, C 07 C 79/35,**
C 07 C 121/75, C 07 D 247/00


 Anmeldetag: 01.02.79


 Priorität: 13.02.78 DE 2805983


 Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

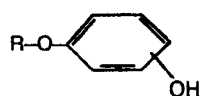

 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.79
 Patentblatt 79/17


 Erfinder: **Förster, Heinz, Dr., Am Eckbusch 47, D-5600 Wuppertal 1 (DE)**


 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT NL**

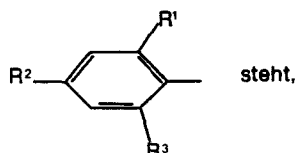

 Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphenyläthern.


 Teilweise bekannte Hydroxyphenyläther der Formel



(I)

in welcher
 R für einen Rest der Formel



steht,

worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Halogenalkyl, Nitro oder Cyano stehen, und
 R ferner für einen gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro und/oder Cyano substituierten heterocyclischen Rest steht, der einen gegebenenfalls substituierten anellierten Benzolring enthalten kann,
 lassen sich herstellen, wenn man Halogen-Verbindungen der Formel

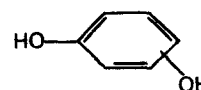
R-Hal

(II)

worin

R die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,
 mit Dihydroxybenzolen der Formel



(III)

in Gegenwart von Calciumhydroxid sowie in Gegenwart eines polaren Verdünnungsmittels, bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C umgesetzt.

EP 0 003 562 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
DÜ/KÜ
IV a/ ZP

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphenyläthern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von teilweise bekannten Hydroxyphenyläthern, die als Zwischenprodukte zur Synthese von herbiziden Wirkstoffen verwendet werden können.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, daß sich Nitrohydroxydiphenyläther durch Umsetzung von p-Nitrochlorbenzol mit Alkalisalzen von Dihydroxybenzolen herstellen lassen (vgl. Deutsche Offenlegungsschrift 21 57 781). Dieses Verfahren weist jedoch eine Reihe von Nachteilen auf.
- 10 So ist es auf die Herstellung von Diphenyläthern beschränkt. Ferner ist es nicht gleichermaßen gut zur Umsetzung der verschiedenen Dihydroxybenzole geeignet. Während aus den Alkalisalzen von para-Dihydroxybenzolen, wie Hydrochinon, und p-Nitrochlorbenzol die ent-
- 15 sprechenden Nitrohydroxydiphenyläther in sehr guten Ausbeuten gebildet werden, erhält man beispielsweise beim Ausgehen von meta-Dihydroxyverbindungen und bei analoger

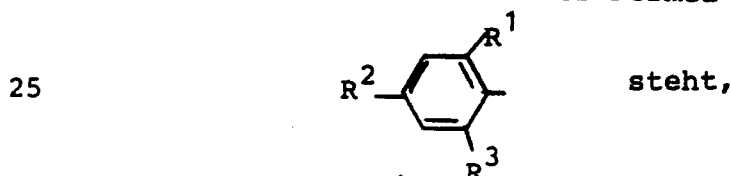
Verfahrensführung die gewünschten Produkte nur in mäßigen Ausbeuten und minderer Qualität, was unter anderem auf die Bildung von Bis-Äthern zurückzuführen ist.

- 5 Weiterhin ist bereits bekannt geworden, daß man durch Umsetzung von 2 Mol 3,4,5-Trichlorbenzotrifluorid mit 1 Mol Kaliumsalz des Resorcins das 1,3-Bis-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzol erhält (vgl. DT-OS 23 11 628). Versucht man in analoger Weise den 2,6-
- 10 Dichlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxy-diphenyläther zu synthetisieren, so gelingt dies nur in unbefriedigender Weise. Zum einen entsteht beim Arbeiten bei etwa 140°C ein sehr uneinheitliches Produkt, aus dem sich der gewünschte 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxy-
- 15 diphenyläther nur unter großen Schwierigkeiten in geringer Menge isolieren läßt. Zum anderen bildet sich beim Arbeiten bei einer Temperatur von etwa 160°C eine beträchtliche Menge an 1,3-Bis-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzol.
- 20 Es wurde nun gefunden, daß man die teilweise bekannten Hydroxyphenyläther der Formel



in welcher

R für einen Rest der Formel



worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für

Wasserstoff, Halogen, Halogenalkyl, Nitro
oder Cyano stehen,

und

5 R ferner für einen gegebenenfalls durch Halogen,
Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro und/oder Cyano sub-
stituierten hetrocyclischen Rest steht, der einen
gegebenenfalls substituierten anellierten Benzol-
ring enthalten kann,

erhält,

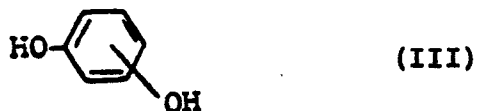
10 wenn man Halogen-Verbindungen der Formel



worin

R die oben angegebene Bedeutung hat und

15 Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,
mit Dihydroxybenzolen der Formel



in Gegenwart von Calciumhydroxid sowie in Gegenwart
eines polaren Verdünnungsmittel, bei Temperaturen
20 zwischen 20°C und 200°C umgesetzt.

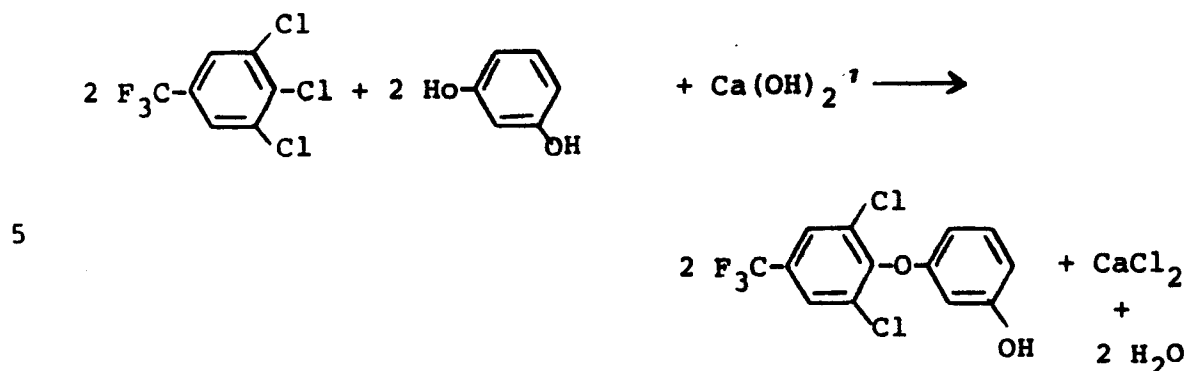
Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen,
daß Hydroxyphenyläther der Formel (I) nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren in hoher Ausbeute und
ausgezeichneter Reinheit zugänglich sind, denn im
25 Hinblick auf den bekannten Stand der Technik war zu

erwarten, daß bei dem Verfahren die gleichen
Komplikationen auftreten wie bei der analogen Um-
setzung von p-Nitrochlorbenzol mit Dihydroxybenzolen
in Gegenwart von Alkalihydroxiden. Insbesondere war
5 keineswegs vorauszusehen, daß sich die Bildung an
unerwünschten Bis-äthern durch einen Ersatz von
Alkalihydroxiden durch die in der organischen Chemie
kaum benutzte Base Calciumhydroxid weitgehend unter-
drücken läßt.

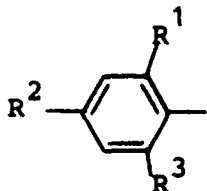
10 Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von
Vorteilen auf. So ist es nicht auf die Synthese von
Diphenyläthern beschränkt, sondern läßt sich relativ
breit anwenden.

Ganz abgesehen davon ist es auch im technischen Maßstab
15 in verhältnismäßig einfacher Weise durchführbar. Die
Hydroxyphenyläther fallen bei dem erfindungsgemäßen Ver-
fahren, - wie bereits erwähnt-, in hoher Ausbeute und
ausgezeichneter Reinheit nahezu frei von störenden
Nebenprodukten an. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin,
20 daß die Aufarbeitung keine Probleme bietet. Die Produkte
werden nach dem Verdünnen und Ansäuern des Reaktions-
gemisches meist in kristalliner Form erhalten und lassen
sich ohne Schwierigkeiten abfiltrieren. Im übrigen ist
das als Base eingesetzte Calciumhydroxid ein besonders
25 preisgünstiges technisches Produkt. Das erfindungsgemäße
Verfahren stellt somit eine wertvolle Bereicherung der
Technik dar.

Verwendet man 3,4,5-Trichlor-benzotrifluorid und Resorcin als Ausgangsverbindungen, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

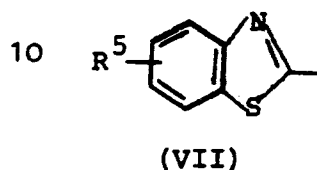
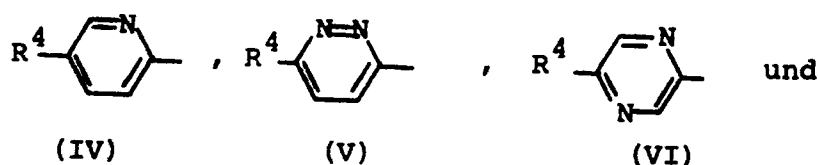


Die als Ausgangstoffe benötigten Halogenverbindungen sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht R vorzugsweise für einen Rest der Formel



- 10 in welcher R^1 , R^2 und R^3 gleichartig oder verschieden sind und vorzugsweise für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl, Nitro oder Cyano stehen, wobei jedoch mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für Trifluormethyl, Nitro oder Cyano steht und mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff steht. Weiterhin steht R vorzugsweise für einen gegebenenfalls durch Chlor, Nitro und/oder Cyano substituierten 5- oder 6- gliedrigen
- 15

hetrocyclischen Rest, der 1 bis 3 Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel und/oder Sauerstoff im Ring enthalten kann und außerdem mit einem gegebenenfalls durch Chlor, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Äthoxy substituierten Benzolring anelliert sein kann. Insbesondere in Frage kommende Hetrocyclen sind hierbei solche, die sich durch die nachstehenden Formeln wiedergeben lassen:



In den Formeln (IV) bis (VI) steht R^4 jeweils insbesondere für Wasserstoff, Chlor, Nitro oder Cyano. In der Formel (VII) steht R^5 insbesondere für Wasserstoff, Chlor, Trifluormethyl, Methoxy oder Äthoxy.

In der Formel (II) steht Hal vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Ausgangsstoffe der Formel II sind bereits bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Als Beispiele seien genannt:

1-Chlor-2-trifluormethyl-, 1-Chlor-4-trifluormethyl-, 1-Chlor-2-nitro-, 1-Chlor-4-nitro-, 1-Chlor-2-cyano-, 1-Chlor-4-cyano-, 1,2-Dichlor-4-trifluormethyl-, 1,4-Dichlor-2-trifluormethyl-, 1,2-Dichlor-4-nitro-, 1,4-Dichlor-2-nitro-, 1,2-Dichlor-4-

- cyano-, 1,4-Dichlor-2-cyano-, 1,2,3-Trichlor-5-trifluormethyl-,
1,2,3-Trichlor-5-nitro-, 1,2,3-Trichlor-5-cyano-, 1-Chlor-2,4-
bistrifluormethyl-, 1-Chlor-2,4-dinitro-, 1-Chlor-2,4-dicyano-,
1-Chlor-2-trifluormethyl-4-nitro-, 1-Chlor-4-trifluormethyl-2-
5 nitro-, 1-Chlor-2-trifluormethyl-4-cyano-, 1-Chlor-4-trifluor-
methyl-2-cyano-, 1-Chlor-2-nitro-4-cyano- und 1-Chlor-4-nitro-
2-cyano-benzol;
2-Chlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Chlor-5-nitro- und 2-Chlor-5-cyano-
pyridin;
10 2-Chlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Chlor-5-nitro- und 2-Chlor-5-cyano-
pyridazin;
2-Chlor-, 2,5-Dichlor-, 2-Chlor-5-nitro- und 2-Chlor-5-cyano-
pyrazin;
2-Chlor-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 2,7-Dichlor-, 4-, 5-, 6- und
15 7-Trifluormethyl-2-chlor-, 4-, 5-, 6- und 7-Methoxy-2-chlor-
sowie 4-, 5-, 6- und 7-Äthoxy-2-chlor-benzthiazol.

Die weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Dihydroxy-
benzole sind durch die Formel (III) definiert. Vor-
zugsweise verwendbar sind Resorcin und Hydrochinon.

- 20 Als Base wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
Calciumhydroxid verwendet.

Als Verdünnungsmittel, die bei der Durchführung des
erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können,
kommen alle polaren aprotischen Lösungsmittel in Betracht.

- 25 Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril
und Propionitril, ferner Amide, wie Dimethylformamid,
Dimethylacetamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid,
und außerdem Nitromethan, Dimethylsulfoxid, Tetra-
methylenulfon und N-Methylpyrrolidon.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 140°C.

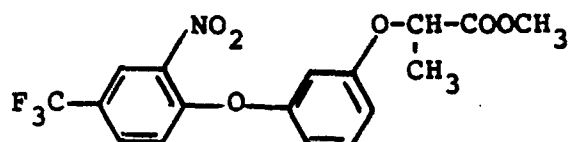
- 5 Der Druck ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht wesentlich. Im allgemeinen arbeitet man bei Normaldruck. Es ist jedoch auch möglich, bei geringfügig erhöhtem oder vermindertem Druck, zum Beispiel zwischen 0,5 und 5 bar, zu arbeiten.
- 10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im allgemeinen auf 1 Mol an Halogenverbindung der Formel (II) bis zu 2,5 Mol, vorzugsweise 1,2 bis 2,0 Mol an Dihydroxybenzol der Formel (III) sowie 0,8 bis 1,5 Mol vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol an Calciumhydroxid
- 15 ein.

- Im allgemeinen arbeitet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Weise, daß man das Dihydroxybenzol der Formel (III) zusammen mit dem Calciumhydroxid im Solvens dispergiert vorlegt und dann die Halogen-
- 20 verbindung der Formel (II) in Substanz oder in Lösung hinzugibt, wobei man die Reaktionstemperatur gegebenenfalls schon vor der Zugabe der Verbindung der Formel (II) einstellt. Es ist aber auch möglich, sämtliche Reaktionspartner bei Raumtemperatur, das heißt zwischen etwa
- 25 10°C und 30°C, im Solvens zu dispergieren und danach die komplette Mischung auf die Reaktionstemperatur zu bringen.

Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im
allgemeinen verfährt man so, daß man das Reaktions-
gemisch nach beendeter Umsetzung in Wasser gießt, mit
Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuert und das Produkt
5 abtrennt. In der Regel fallen die Reaktionsprodukte
nach dem Ansäuern kristallin an und können filtriert
werden.

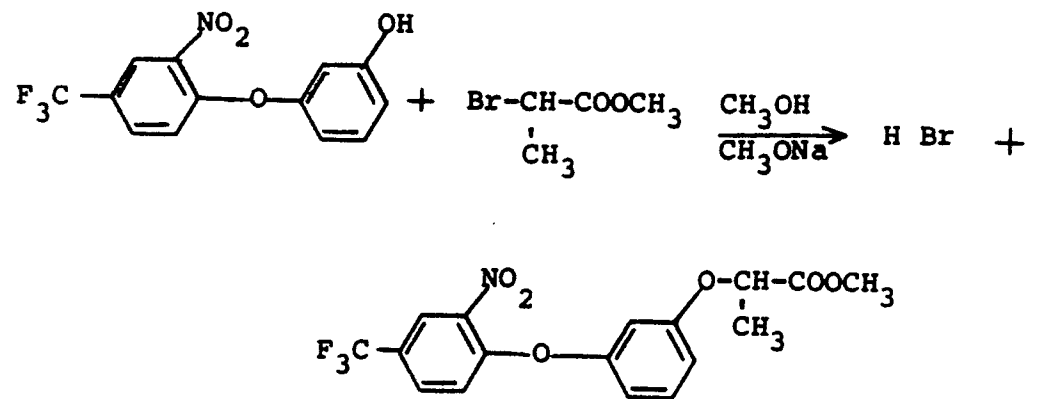
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren
Hydroxyphenyläther der Formel (I) sind wertvolle Aus-
10 gangsstoffe zur Synthese von Aryloxycarbonsäure -
Derivaten, welche hervorragende herbizide Eigenschaften
besitzen (vgl. Belgische Patentschrift 853 574).

So läßt sich beispielsweise der 3- (2-Nitro-4-Trifluor-
methyl-phenoxy) - α -phoxypropionsäure - methylester
15 der Formel

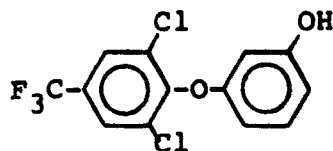


herstellen, indem man 2-Nitro-4-trifluormethyl-3'-
hydroxy-diphenyläther in Gegenwart von Methanol und
Natriummethylat mit α -Brompropionsäure-methylester
20 umsetzt.^{*)} Diese Synthese läßt sich formelmäßig wie
folgt wiedergeben:

*) Es ist auch möglich, in Gegenwart von Acetonitril
und Kaliumcarbonat zu arbeiten.



Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht:

Beispiel 1

a) Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren:

In eine Mischung aus 330 g (3 Mol) Resorcin und 111 g (1,5 Mol) Calciumhydroxid in 2 l Dimethylsulfoxid werden bei 120 - 130°C innerhalb von 7 Stunden 358 g (1,5 Mol) 3,4,5-Trichlorbenzotrifluorid getropft. Die Reaktionsmischung wird danach 8 Stunden bei 130°C nachgerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 7 l Wasser gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt ölig abscheidet. Man extrahiert mit 3 l Toluol, trennt die organische Phase ab und engt nach dem Trocknen ein. Der verbleibende Rückstand wird destilliert. Man erhält auf diese Weise 350 g (73 % der Theorie) an 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxy-diphenyläther in Form eines Festproduktes vom Schmelzpunkt 64 - 65°C.

Sdp. 123 - 130°C / 0,15 mm Hg

Analyse:

Summenformel: $C_{13}H_7Cl_2F_3O_2$

Berechnet: 48,3 % C; 2,2 % H; 22,0 % Cl

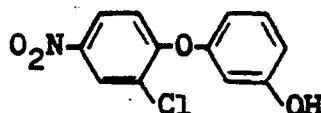
Gefunden: 48,3 % C; 2,3 % H; 21,8 % Cl

b) Herstellung nach bekannten Verfahren unter Verwendung von Natriumhydroxid als Base:

In eine Mischung aus 330 g (3 Mol) Resorcin und 60 g

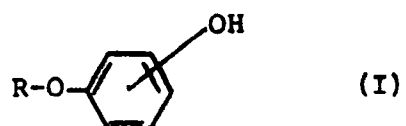
- (1,5 Mol) Natriumhydroxid in 2 l Dimethylsulfoxid werden bei 120 - 130°C innerhalb von 7 Stunden 358 g (1,5 Mol) 3,4,5-Trichlor-benzotrifluorid eingetropft. Die Reaktionsmischung wird danach 8 Stunden bei 130°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 80 g Natriumhydroxid in 7 l Wasser eingerührt. Der ungelöste Anteil wird abgetrennt und in Toluol aufgenommen; gemäß Dünnschichtchromatogramm enthält diese Lösung keinen 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxi-diphenyläther.
- Zur Aufarbeitung der wässrigen Phase säuert man diese mit Salzsäure an und extrahiert das sich abscheidende Öl mit Toluol. Nach dem Trocknen wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand destilliert. Man erhält auf diese Weise 30 g (6,7 % der Theorie) an 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-3'-hydroxy-diphenyläther.
- Sdp. 123 - 130°C / 0,15 mm Hg

Beispiel 2



- Eine Lösung von 192 g (1 Mol) 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol in 300 ml Dimethylsulfoxid wird unter Rühren zu einer Mischung aus 220 g (2 Mol) Resorcin, 74 g (1 Mol) Calciumhydroxid und 1 l Dimethylsulfoxid gegeben. Man erwärmt 5 Stunden unter Rühren auf 80 - 85°C. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und in wässrige Salzsäure gegossen, wobei das Produkt kristallin ausfällt. Nach Absaugen erhält man 220,6 g (83 % der Theorie) 3-Hydroxy-2'-chlor-4'-nitro-diphenyläther in Form gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 94-95°C.

In gleicher Weise werden die in der nachstehenden Tabelle 1
aufgeführten Verbindungen der Formel



hergestellt.

Tabelle 1

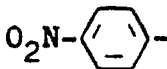
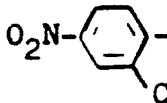
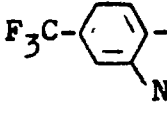
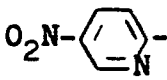
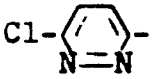
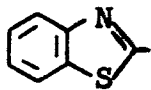
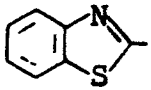
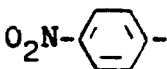
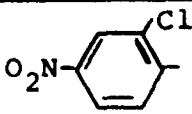
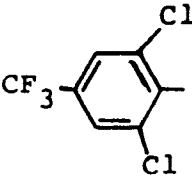
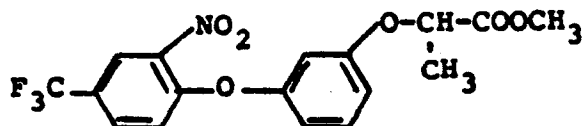
Bei- spiel Nr.	R	Stel- lung der OH-Gruppe	Produkt	Ausbeute (% der Theorie)	Schmelz- punkt (°C)
3		3	1-Hydroxy-3-(4-nitro- phenoxy)-benzol	70	93
4		3	1-Hydroxy-3-(2-cyano- 4-nitro-phenoxy)-benzol	71	145
5		3	1-Hydroxy-3-(2-nitro-4- trifluormethyl-phenoxy)- benzol	79	(Öl)
6		3	1-Hydroxy-3-(5-nitro- pyridin(2)yl-oxy)- benzol	85	114
7		3	1-Hydroxy-3-(6-chlor- pyridazin(3)yl-oxy)- benzol	71	189
8		3	1-Hydroxy-3-pyrazin- (2)yl-oxy)-benzol	72	101
9		3	1-Hydroxy-3-benzthia- zol(2)yl-oxy)-benzol	71	146
10		4	1-Hydroxy-4-benzthia- zol(2)yl-oxy)-benzol	81	169
11		4	1-Hydroxy-4-(4-nitro- phenoxy)-benzol	98	171

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R	Stel- lung der OH-Gruppe	Produkt	Ausbeute (% der Theorie)	Schmelz- punkt (°C)
12		4	1-Hydroxy-4-(2-chlor-4-nitrophenoxy)-benzol	98	149
13		4	1-Hydroxy-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzol	78	136

Herstellung von 3-(2-Nitro-4-trifluormethyl-phenoxy)- α -phenoxy-propionsäure-methylester ausgehend von 2-Nitro-4-trifluormethyl-3'-hydroxy-diphenyläther



- 5 17 g (0,057 Mol) 2-Nitro-4-trifluormethyl-3'-hydroxydiphenyläther und 9,1 g Kaliumcarbonat werden 1 Stunde in 80 ml Acetonitril unter Rückfluß gekocht. Dann tropft man bei 50 - 55°C innerhalb von 1 Stunde 11,4 g 2-Brompropionsäuremethylester hinzu und rührt noch 6 Stunden bei 50 - 55°C nach.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser gegossen und mit 500 ml Toluol extrahiert. Das Toluol wird dann in Vakuum abdestilliert. Man erhält auf diese Weise 18,5 g (84,3 % der Theorie) an 3-(2 -Nitro-4-tri-
5 fluormethyl-phenoxy)-~~o~~-phenoxy-propionsäure-methylester in Form eines gelblichen Öles.

Analyse:

Summenformel: $C_{17}H_{14}F_3NO_6$

Berechnet: 53 % C; 3,6 % H; 3,6 % N

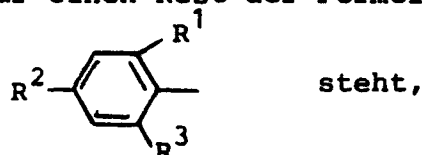
10 Gefunden: 52,8 % C; 3,5 % H; 3,5 % N

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphenyläthern,
dadurch gekennzeichnet, daß man Halogen-Verbindungen
der Formel



in welcher
R für einen Rest der Formel



worin
 R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für
Wasserstoff, Halogen, Halogenalkyl, Nitro
oder Cyano stehen,

und

R ferner für einen gegebenenfalls durch Halogen,
Halogenalkyl, Alkoxy Nitro und/oder Cyano
substituierten heterocyclischen Rest steht,
der einen gegebenenfalls substituierten
anellierten Benzolring enthalten kann,

mit Dihydroxybenzolen der Formel



in Gegenwart von Calciumhydroxid sowie in Gegenwart eines polaren Verdünnungsmittel, bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C umgesetzt.

- 2) Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
5 man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 50°C und 140°C durchführt.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Acetonitril, Propionitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Nitromethan, Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon oder N-Methylpyrrolidon durchführt.
10
- 4) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1 Mol an Halogenverbindung der Formel (II) bis zu 2,5 Mol an Dihydroxybenzol der Formel (III) sowie
15 0,8 bis 1,5 Mol an Calciumhydroxid einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003562
Nummer der Anmeldung

EP 79 100 293.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 433 066</u> (HOECHST) * Anspruch 2 * --	1	C 07 C 43/28 C 07 C 79/35 C 07 C 121/75 C 07 D 247/00
D	<u>DE - A - 2 157 781</u> (UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLN KRAFTSTOFF) * Anspruch 1 * --	1	
A	<u>DE - B - 2 007 737</u> (RHONE-POULENC) * Anspruch 1 * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
A	Chemical Abstracts vol. 48, no. 12, 1954, Columbus, Ohio, USA G. ILLUMINATI et al. "Reactivity of the heterocyclic nuclear halogen in the Friedel-Crafts reaction. Preparation of some (dihydroxyphenyl) quinoline and -benzothiazole derivatives" * Spalte 7011 a - e * & Journal of the American Chemical Society Band 74, 1952, Seiten 2896-2899 -----	1	C 07 C 43/00 C 07 C 79/35 C 07 C 121/75 C 07 D 213/65 C 07 D 237/14 C 07 D 241/18 C 07 D 247/00 C 07 D 277/82
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin	Abschlußdatum der Recherche 09-05-1979	Prüfer KNAACK	